

Summary of JP 54-163400 A

A high dielectric constant composite comprising:
an insulating polymer, and
a charge transfer complex of high electroconductivity which makes a quinone an
electronic acceptor, and is blended at a rate not more than 10wt% in the
abovementioned insulating polymer.

⑪公開特許公報(A)

昭54-163400

⑫Int. Cl.²
H 01 B 3/30
H 01 G 4/18識別記号 ⑬日本分類
62 C 622
59 E 101.32厅内整理番号
6574-5E
6790-5E⑭公開 昭和54年(1979)12月25日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮高誘電率組成物

電工株式会社内

⑯特 願 昭53-72477

⑯発明者 三川礼

⑯出 願 昭53(1978)6月14日

生駒市新旭ヶ丘11-16

⑯発明者 池野忍

⑯出願人 松下電工株式会社

門真市大字門真1048番地 松下

門真市大字門真1048番地

⑯代理人 弁理士 松本武彦

明細書

1. 発明の名称

高誘電率組成物

2. 本件請求の範囲

(1) 絶縁性ポリマーと、キノンを電子アクセプターとし、上記絶縁性ポリマー中に 1.0 wt% 以下の割合でブレンドされた高誘電性の電荷移動錯体とからなることを特徴とする高誘電率組成物。

(2) 電荷移動錯体の比抵抗値が 1.0⁹ Ω·cm 以下である特許請求の範囲並に実記の高誘電率組成物。

3. 発明の詳細な説明

この発明はフィルムコンデンサ材料等として用いられる高誘電率組成物に関する。

そして、この発明は、導電性形成能、加工性にすぐれ、高誘電率でかつ低損失の高誘電率組成物を提供することを目的とする。

近時、電子機器の小型化に伴い、その構成部品であるコンデンサも、より小型化および高性能化されることが望まれている。

ところで、コンデンサの静電容量 C は、よく知られているようだ。

$$C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 (A / t)$$

ここに、 ϵ_r ：誘電体の比誘電率（以下、単に「誘電率」という）

ϵ_0 ：真空中の誘電率

A：有効電極面積

t：誘電体の厚み

で表わされる。したがつて、コンデンサの静電容量 C を大きくするためには、誘電率 t が高く導電性形成能のある誘電体を用いることが望まれる。

ところが、従来より用いられているポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等の高分子材料は、導電性および加工性が良く、導電性形成能を有し、かつ、巻取りが可能であるというすぐれた利点を備えたものではあるが、その誘電率が 2 ~ 4 と低いため、いまだ十分に満足できるものではなかつた。そこで、このような高分子材料の誘電率を高めるための試みは従来からいくつかなされてきたが、シア

ノエチル化セルロース、ポリ酢化ビニリデン等で例示されるように、そのほとんどが双極子モーメントの大きな有極基の配向分極を利用するものであつた。

しかしながら、配向分極の利用による高誘電率化には、1) 高分子のような内部粘性の高い媒体中の双極子は高誘電領域では電場に追随して動くことができず、誘電率が低下し、 $\tan \delta$ が増加する、2) 双極子モーメントの大きな有極基の存在はイオン性不純物の解離を促進し、吸湿性を高めやすいほか、ポリマーの絶縁性を低下させる等の不利益の発生が避け難いと考えられ、实际上も上記両物質によって達成される誘電率が 1.0 ~ 1.5 程度と低いものであつたため、配向分極を利用するのではなく、界面分極を利用して高誘電率化を図る方法がこの発明者らによつて提案されている。すなわち、界面に模式的に示すように、誘電率 ϵ_1 の導電体 A 中に、誘電率 ϵ_2 の導電率 σ_2 の異成分 B を粒子状に分散させるようにする方法がそれである。この場合、導電体 A 中における

[3]

導電体が得られることがあり、ことに、そのような電子アクセプターを、ジアミノビレン、ジアミノデュレン、ジベンゾフエノタアジン、ビス(ジテオ)ナフタセン等の強い電子ドナーと組合せた場合には、比抵抗値の極めて低い電荷移動導電体が得られるとが分かり、TCNQ 以外のものうちで、好ましいと思われる電子アクセプターにつき種々検討した結果、ついに、この発明を完成した。

すなわち、この発明は、絶縁性ポリマーと、キノンを電子アクセプターとし、上記絶縁性ポリマー中に 1.0 wt% 以下の割合でブレンドされた高電導性の電荷移動導電体とからなることを特徴とする高誘電率組成物をその主旨とする。

つぎに、この発明を詳しく説明する。

この発明にかかる高誘電率組成物の電荷移動導電体はキノンを電子アクセプターとする。キノンとしてはハロゲン、シアノ基のような電子吸引性の置換基を有するものが好ましい。

その例としては、p-クロルアニル、p-ブロム

異成分 B の分散状態はミクロだけ不均一でありマクロ的には均一となつてゐるため、このようにしてつくられた複合物に電圧を印加すると、異成分 B 中の電子のキャリヤは外部電場に追随して移動するが、異成分 B が絶縁性の媒体 A によって覆われているため、このキャリヤは絶縁相との界面でせき止められ、もはや直接導電に寄与することができないので、ここに累積して分極を示すことになる。このような分極すなわち界面分極によつて、この複合物は高誘電率特性を示すのである。

この発明者らは、界面分極の利用による高誘電率化法のひとつとして、テトラシアノキノジメタン(以下、「TCNQ」と略す)およびその類縁化合物を電子アクセプターとする高電導性の電荷移動導電体(CTNQ)を分離成分として用い、これを絶縁性ポリマーにブレンドすることも検討し、界面分極を利用して高誘電率組成物の提供にすでに成功している。しかし、その後の研究の結果、TCNQ 以外のものを電子アクセプターとして用いる場合であつても比抵抗値の比較的低い電荷移

[4]

アニル、ジクロルジシアン-*p*-ベンゾキノン等のベンゾキノン誘導体や 3', 5', 5'-テトラハロ-*p*-ジフェノキノン等のジフェノキノン誘導体が挙げられる。

電子ドナーとしては、ジアミノビレン、ジアミノデュレン、ジベンゾフエノタアジンのほか、式



で表わされるビス(ジテオ)ナフタレンやこのものの S が Se で代つたビス(ジセレノ)ナフタレンあるいはこれらの誘導体、さらに、式



で表わされるビス(ジテオ)ナフタセンやこのものの S が Se で代つたビス(ジセレノ)ナフタセンあるいはこれらの誘導体が用いられ、さらに、式

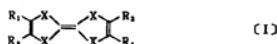


[5]

-496-

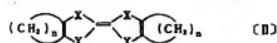
[6]

で示されるテトラチオフルバレンを代表とする一連の構造近似化合物、すなわち、たとえば下記[Ⅰ]、[Ⅱ]、[Ⅲ]のような化合物およびその誘導体も有効に用いられる。



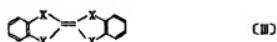
CELESTE YOUNG

$$R_1 \approx R_4 \equiv H^+, \text{CH}_3^+, \text{C}_2\text{H}_5^+$$



22. $x \in S_1 \cup S_2$

$$n = 3, 1$$



$\zeta \in \mathbb{K}, x = s_-, s_0$

この発明に用いられる電荷移動個体（C-T 個体）

の例とその比抵抗値を示せば下記(i), (ii)のとおりである。これらの C T 鋼体は、いずれもその比抵抗値が $1.0 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、電導性成分として極めて好ましいものである。

171

(1) ベンゾキノン誘導体を電子アクセプターとする CT 複合

ドナー	アセチル化	比抵抗値 (Ω-cm)	(ドナー)/(アセチル) (モル比)
1,6ジアミノベンゼン	p-クロルアニル	1.0 ⁶	1
"	ジクロロジアミノ-p-ベンジルキノン	1.0 ¹	1
"	p-ブロムアニル	1.0 ¹	1
ジベンゼン(c, h)フェノチアジン	ジクロロジアミノ-p-ベンジルキノン	1.0 ¹	2
"	ジクロロジアミノ-p-ベンジルキノン	1.0 ¹	15
ジベンゼン(c, h)フェノヒドリジン	ジクロロジアミノ-p-ベンジルキノン	1.0 ¹	1
アミノデルソ	p-クロルアニル	1.0 ⁶	1
"	p-ブロムアニル	1.0 ⁶	1
フェノチアジン	ジクロロジアミノ-p-ベンジルキノン	1.0 ⁶	1
"	ジクロロジアミノ-p-ベンジルキノン	1.0 ⁶	1
フェノセレナジン	ジクロロジアミノ-p-ベンジルキノン	1.0 ⁶	1
ベンゼン(c)フェノチアジン	ジクロロジアミノ-p-ベンジルキノン	1.0 ⁶	1
"	ジクロロジアミノ-p-ベンジルキノン	1.0 ⁶	1
5,6,11,12-四(ジオ)オクタビン	o-クロルアニル	4	3
"	o-ブロムアニル	8	3
"	テトラブロムオクタビン	1.5	1.5

(a) ジフェノキノン誘導体を電子アクセプターとする CT 固体

ドナー	アクセプター	比抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$(\text{アクリル})/(\text{DMSO})$ [モル比]
フェロセン	8,8'5,5'-テトラクロ-p-ジフェノキノン	2.4	2
フェロセン	8,8'5,5'-テトラクロ-p-ジフェノキノン	8.2	2
p-フェニレンジアミン	〃	6.6	2

絶縁性ポリマーとしては、絶縁性が高く、かつ、CT 固体とのブレンドによって導電率をつくることのできる高分子材料でありさえすれば何でもよい。すなわち、絶縁性ポリマーは熱可塑性ポリマー、熱硬化性ポリマーのいずれであつてもよい。誘電体としては誘電損失の小さいことが望まれるので、絶縁性ポリマーも通常は誘電損失の小さなもののがから選ばれる。しかし、このようなものに限定されることはない。この発明の場合の絶縁性ポリマーとして用いられるものを例示すれば、ポリステレン、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンオキシド等である。

(b)

界面分離の利用によつて高誘電率化するためには、前述のように、導電性成分がポリマー中に粒子状に分散することが重要であるから、ブレンドする CT 固体とポリマーとが完全に相溶するのではなく、むしろ適度な親和性を有する程度にとどまることが望ましい。この点、一般にコンデンサ用ポリマーとして用いられているポリスチレン、ポリスルホン等上記の各ポリマーは、CT 固体を均一に溶解することができず、ミクロに不均一に分散させるだけであるから、好ましいのである。

絶縁性ポリマーに対する CT 固体の配合割合は、1.0 wt% 以下、好ましくは 7 wt% 以下である。CT 固体の配合割合が 1.0 wt% を越えると、組成物はやはり高誘電率ではあるが導電性が増すため誘電体として不適当となるからである。

この発明にかかる高誘電率組成物の比抵抗値は、絶縁性ポリマーの種類と CT 固体の含量等の関係によつて種々異なるが、誘電体としての性質からすれば、一般には $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上のものであることが望ましい。

つぎに、ブレンド法について説明する。

ミクロに不均一に分散した不均一誘電体を得るためにには溶液ブレンドが好適であるが、ロール混練その他の方法も除外しない。溶液ブレンド法は、CT 固体と絶縁性ポリマーの両者を單一または混合溶媒中で混練してキャスト法によりフィルムにする方法である。一般に、溶液溶媒は組成物の $\tan \delta$ を増加させるので、低損失の組成物を得る場合には、熟時交換を行い、残存溶媒をできるだけ少なくする必要がある。別法としては、絶縁性ポリマーのフィルムを、導電性成分（上記 CT 固体）を溶解した溶媒中で膨潤させて、フィルム内に導電性成分を拡散させた後、このフィルムを取出し、乾燥する方法も考えられる。

一般に、CT 固体は、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド (DMAc)、N-メチルピロリドン系の溶媒に溶解しやすいので、通常これらの溶媒が實用されるが、これらに限定されるものではなく、テトラヒドロフラン、アセトン、クロロホルムその他の溶媒も有效である。

は混合して用いられる。均一でピンホールのないフィルムを作成するためには、むしろ、酢酸系の良なる溶媒を混合して用いる方が好ましいと言える。

この発明にかかる高誘電率組成物は、上記のように、比抵抗値の低い高導電性の電荷移動鉛体を導電性成分として用いてるので高誘電率組成物まで高誘電率であり、かつ、低推失であるとともに、有機物質からなる分散成分が熱誘導性ポリマーにブレンドされてくるがブレンドポリマーであるから、薄板形成能、加工性にすぐれるという特長がある。

つぎに、この発明の実施例を説明する。

〔実施例 1〕

ジベンゾ[*c, h*]フェノテアジン 1.80 g (6ミリモル) を 400 ml のベンゼン中で加熱し溶解させる。そして、この溶液に、ジクロロジシアノ-*p*-ベンゾキノン 0.68 g (3ミリモル) を 100 ml のベンゼンに溶解させた溶液を加えて、モル比が 2:1 の組合を得た。つぎに、この組合から鉛剤を成形してその比抵抗を測定したところ、

サンプル No.	比抵抗 (mΩ-cm) (mS)	電荷移動鉛体						比抵抗 (mΩ-cm) (mS)
		1 kHz	50	110	1 k	10 k	100 k	
1	1.5	10 ¹¹	6	26	26	25	25	22
2	2.0	10 ¹¹	6	77	77	76	73	48

10 mΩ-cm と低抵抗値を示し、ブレンド用有機導電性化合物として初めて有用であることがわかった。

そこで、上のようにして得た電荷移動鉛体とポリスチレンの所定量をそれぞれとり、これらをジメチルホルムアミド中で均一に混和した後、これをガラス板上にキャストし、室温で真空乾燥した。そして、所定の温度が蒸発した後、60°CでさらK 30時間真空乾燥することによって、サンプル No. 1, 2 のブレンドポリマーを得た。つぎに、これらのフィルムの両面に、それぞれアルミニウムを真空蒸着して 3電極をとり出し、室温で電気測定を行つた。その結果を組合値とともに第 1 図に示す。

(以下余白)

〔実施例 2〕

文献 (C. Marsalka, C. Stumm, Bull. Soc. Chim. France, 1949, 418) に従つて、オフタセンとイオウをトリクロルベンゼンとともに加熱することにより、5.6:11.12-ビス(ジオオ)ナフタセンを得た。このビス(ジオオ)ナフタセン 0.44 g をトリクロルベンゼン 200 ml 中で加熱し溶解させて、不溶分を浮遊した後、この溶液の中へ 0.25 g の o-クロルアニルをトリクロルベンゼン 80 ml に溶かした溶液を加え一昼夜放置することによって、モル比が 8:1 とビス(ジオオ)ナフタセンが過剰の電荷移動鉛体を得た。この組合を加圧して鉛剤を成形し、その室温での比抵抗を求めたところ、4 mΩ-cm と非常に高導電性であり、ブレンド用の導電性成分として適していることがわかつた。

そこで、この電荷移動鉛体と UCC 社製のポリスルホン (P-1700) を実施例 1 と同様の方法でブレンドすることによって、サンプル No. 3, 4 のブレンドポリマー・フィルムを得た。これら

2種のブレンドポリマーの銀体含量と宿固における
電気測定結果を第2表に示す。

(以下余白)

図 2 表

試験 No.	試験 No.	周波数 (Hz)	比誘電率 (Fr/cm)	絶縁性				100K	1M
				50	110	1K	47		
3	3.0	10^4	ϵ	4.91	4.87	4.8	4.7	42	86
			$\tan \delta$	0.013	0.013	0.014	0.087	0.10	0.15
4	7.0	10^4	ϵ	1.27	1.27	1.25	1.18	109	109
			$\tan \delta$	0.0072	0.0072	0.011	0.061	0.18	0.19

10

4. 図面の簡単な説明

図面は界面分離が生じる高誘電率組成物の構造
模式図である。

A...銀体 B...高分子成分(導電性成分)

特許出願人 松下電工株式会社

代理人 井原士 松本武彦

